Variabilidad espacial de la materia orgánica en un suelo dedicado al cultivo de cebada maltera (*Hordeum distichum* L.)

Spatial variability of organic matter in soil dedicated to growing malting barley (*Hordeum distichum* L.)

Judith Prieto Méndez[1], Francisco Prieto García[2], Otilio Arturo Acevedo Sandoval[1]*

[1]Instituto de Ciencias Agropecuarias, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. CP. 42076. Pachuca, México.

[2]Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. CP. 42076. Pachuca, México.

(Recibido el 17 de diciembre de 2013. Aceptado el 06 de febrero de 2014)

Resumen

El contenido de materia orgánica (MO) en suelos es una de las propiedades de mayor interés debido a su papel en la estructura y a su reconocida influencia en la dinámica de solutos. Su caracterización es por tanto, un aspecto de gran interés. Los contenidos de MO en suelos dedicados al cultivo de cebada maltera (*Hordeum distichum* L.) son relativamente bajos, por lo que la incertidumbre y posibles errores del método analítico pueden condicionar estudios de variabilidad espacial. En este trabajo se elaboró y validó un método de análisis de la MO de acuerdo con los criterios de la Norma ISO-17025 y se diseñó un control de calidad, incluyendo un estudio de la variabilidad que la metodología introduce en los resultados. Con la metodología desarrollada se ha llevado a cabo un muestreo previo y un muestreo final de 39 y 248 muestras representativas de una parcela dedicada al cultivo de cebada maltera del municipio de Apan, al sur del estado de Hidalgo, México, cuyo fin fue evaluar el número de muestras necesarias que han de tomarse para caracterizar este suelo y esta propiedad (MO). El trabajo se completó con un estudio geoestadístico de los valores de MO, con lo que pueden extraerse conclusiones para planes de muestreo futuros, desarrollo de

* Autor de correspondencia: teléfono: + 52 + 771 + 712000, ext 2287, correo electrónico: prietog@uaeh.edu.mx (F. Pietro)

modelos de simulación a escala de campo y aplicación práctica de problemas de fertilización.

----------*Palabras clave:* Norma ISO-17025, Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006, *Hordeum distichum*, materia orgánica, variabilidad espacial

Abstract

The organic matter (OM) contained in soils is one of the properties of major interest due to his paper in the structure and to his recognized influence in the dynamics of solutos. Characterization is therefore an aspect of great interest. The OM in soils cropped malting barley (*Hordeum distichum* L.) are relatively low, so that the uncertainty and possible errors of the analytical method may determine spatial variability studies. In this paper we developed and validated a method for analysis of OM according to the criteria of ISO-17025 and designed a quality control, including a study of the variability that the methodology introduced in the results. With the developed methodology has conducted preliminary sampling and sampling end of 39 and 248 representative samples from a plot planted to malting barley Apan Township, south of the state of Hidalgo, Mexico, whose aim was to evaluate the number of samples needed to be taken to characterize this soil and this property (OM). The work was completed with a geostatistical study of the values of OM, which conclusions can be drawn for future sampling plans, development of simulation models and field-scale practical application of fertilization problems.

----------*Keywords:* Norm ISO-17025, Norm NMX-EC-17025-IMNC-2006, *Hordeum distichum*, organic material spatial variability

Introducción

Los horizontes superficiales de los suelos sometidos a laboreo suelen contener entre el 1 y el 3 % de materia orgánica (MO). A pesar que el contenido de este constituyente del suelo no es muy elevado, su papel en la estructura y procesos que tienen lugar en los sistemas suelo-agua-soluto es fundamental. En la práctica, se suele distinguir entre dos tipos de materia orgánica; la total, que incluye todo tipo de compuestos orgánicos y la oxidable, que está totalmente transformada y que por lo tanto es la que influye en mayor medida en las propiedades físico-químicas del suelo.

La importancia que se le reconoce a la MO deriva de su intervención en procesos como la formación y estabilización de agregados, el ciclo biogeoquímico de nutrientes, el pH y el pZ del suelo y el balance de agua y energía[1]. Así, la MO tiene un papel importante en la retención de humedad, dado su carácter hidrofóbico [2] y afecta a la densidad aparente y estructura del suelo [3]. Otro aspecto importante es su papel en los equilibrios de oxido-reducción de prácticamente cualquier elemento químico [4-5] y muy particularmente su papel regulador de muchas de las transformaciones en el ciclo del nitrógeno [6]. Además y como aspectos

más relevantes, interviene en el transporte de agua y solutos, como la adsorción-desorción de pesticidas [7-9], hidrocarburos aromáticos [10] y óxidos [11].

La retención de estos solutos suele expresarse a través de un coeficiente de distribución K_d, que es la constante de proporcionalidad entre la cantidad de soluto en las fases adsorbida y disuelta. La correlación entre el coeficiente de adsorción (K_d) de moléculas orgánicas polares y apolares con el contenido de carbono orgánico del suelo, viene dada por el coeficiente K_{oc} (ecuación 1) [8]:

$$K_{oc}\ (dm^3.kg^{-1}) = [K_d\ (dm^3.kg^{-1}) \times \%\ \text{carbono orgánico}] \times 100 \quad (1)$$

siendo:

K_d ($dm^3.kg^{-1}$) = Total adsorbido ($g.kg^{-1}$)/ concentración de la solución en el equilibrio ($g.dm^{-3}$)

Dado que el contenido en MO es uno de los factores con mayor incidencia en la adsorción de determinados compuestos y que su análisis es mucho más sencillo y rápido que la realización de isotermas de adsorción, resulta interesante abordar una metodología de caracterización de su contenido a escala de campo. Dicha caracterización debe tener en cuenta que los suelos son heterogéneos y que sus características varían en todas las direcciones, por lo que se requiere atender a consideraciones de variabilidad espacial.

Puesto que la propiedad que vamos a caracterizar se estima a partir de un método químico y que los valores de porcentaje de MO son habitualmente bajos, es necesario tener en cuenta la presencia de una variabilidad inherente al método de caracterización, que habrá que distinguir de la variabilidad espacial real. A pesar de que este valor puede estimarse a partir de otras consideraciones, en un estudio estadístico, conviene que sea controlado durante series de análisis, llevando a cabo estudios simultáneos de la incertidumbre del método analítico utilizado y planificando un método de control de calidad. Atendiendo a estos planteamientos, los objetivos planteados en este trabajo fueron la caracterización geoestadística del contenido de MO en un área de 50,000 m^2, con estimación de la incertidumbre y control de la variabilidad del método analítico empleado para la estimación de la variable en campo.

Material y métodos

Parcela experimental

La parcela experimental (Tio Chano) de 5 hectáreas, está situada en el municipio de Apan, al sur del estado de Hidalgo, México con coordenadas 19°41'16" latitud norte, 93°23'33" longitud oeste, a una altitud de 2547 msnm y una temperatura media de 14.1°C.

Se encuentra posicionado en la región del Pánuco, en la cuenca del Río Moctezuma, de la cual derivan dos subcuencas: la del Río Tezontepec que cubre el 0,60% de la superficie municipal y la Laguna Tuchac y Tecocomulco que riega el 99,40% restante. Presenta un clima subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media en la mayor parte de la superficie municipal.

Se trata de una plantación de cebada maltera (*Hordeum distichum* L.), de la variedad Esmeralda, cuyas dimensiones son 221,5 m x 225,8 m, dividida en dos subsectores, separados por un camino auxiliar, habiendo sido desechado el muestreo de las primeras filas debido a su posible efecto de borde al encontrarse próximas al camino. Este cultivo se encuentra bajo régimen de temporal. En la tabla 1 se citan las características más relevantes de este suelo que ha sido estudiado previamente [2]. Se aprecia una textura franco-arenosa que se corresponde con una elevada velocidad de infiltración. Por sus características físico-químicas, se corresponde a un suelo típico para el cultivo de cebada.

Tabla 1 Características principales del suelo de la parcela en estudio [2]. Entre paréntesis se indica la desviación estándar)

Textura	*pH*	*pZ*	*CIC Cmol.kg^{-1}*	*Humedad (%)*	*Densidad real (Mg.m^{-3})*	*Densidad aparente (Mg.m^{-3})*
Franco-arenoso	6,80 (0,04)	-20,99 (0,46)	13,42 (0,06)	10,20 (0,05)	2,092 (0,014)	1,162 (0,008)
Capacidad de campo (%)	Agregados estables (%)	Saturación de bases (%)	Velocidad de infiltración (cm-h^{-1})	Espesor horizonte A (cm)	Carbonatos (%)	Calcio (mg.kg^{-1})
13,46 (0,30)	28,42 (1,18)	44,5 (1,72)	2,80 (0,16)	18,62 (2,27)	30,57 (0,26)	34,54 (1,11)

Muestreo previo y plan final de muestreo

Siguiendo la metodología propuesta por [12] y utilizada por [1] y asumiendo una distribución normal de los datos se partió de la ecuación 2, tomada de [1, 13] para plantear un muestreo preliminar de la parcela.

$$n = \frac{Z^2.p.q.N}{N.e^2 + Z^2.p.q} \qquad (2)$$

donde Z=1,96, p y q probabilidades a favor y en contra, respectivamente, N, tamaño de la población y e la magnitud del error considerada (0,10).

Resolviendo esta ecuación para un valor medio del contenido de MO en campo de un 1%, un error en valor de concentración de MO medida del 10% y un coeficiente de variación (C.V.) del 10% (modificado de [12]), dado que $\sigma^2 = (CV * X_{med})/100$, el número de muestras necesario sería de 39 muestras de acuerdo a la figura 1.

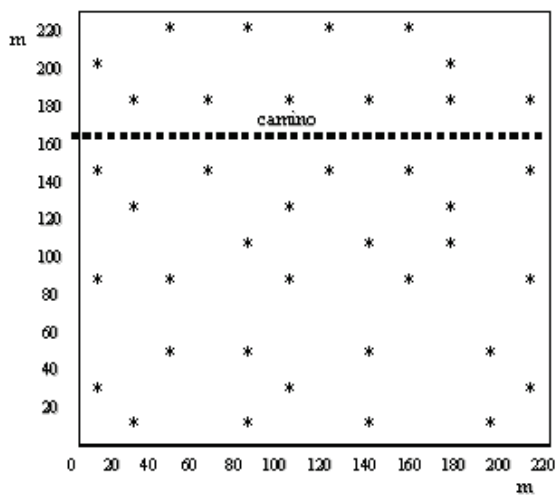

Figura 1 Esquema de recolección preliminar de muestras de suelo de la parcela en estudio

Para las 39 muestras se obtuvo un valor medio de MO en la parcela de 2,23% y un valor de la varianza de 0,232. Para el cálculo del número de muestras final se utilizó entonces un intervalo de confianza del 98% y se recalculó la ecuación 2 para los valores obtenidos en el muestreo previo, arrojando como resultado un total de 232 muestras necesarias; para asegurar y distribuir homogéneamente las muestras a tomar en la parcela se recolectaron 248 en total. Este número de muestras permitió además establecer una rejilla suficientemente densa para un posterior estudio geoestadístico (figura 2). Se observa tanto en el muestreo preliminar (figura 1) como en el final (figura 2), que se descartaron los puntos próximos al camino que atraviesa la parcela.

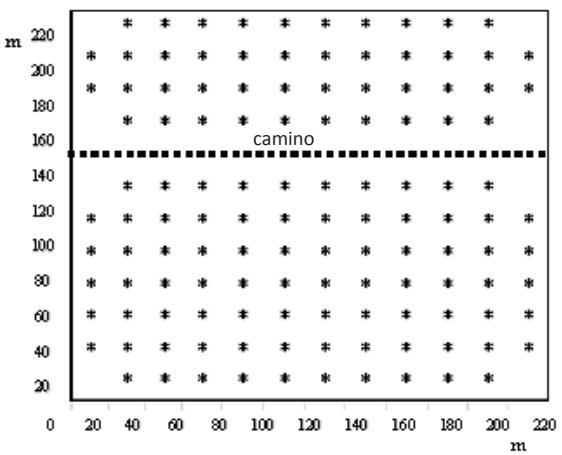

Figura 2 Esquema final de recolección de muestras de suelo de la parcela en estudio para análisis de validación metodológico. En cada punto marcado se toman dos muestras (se tomaron en total 248 muestras de 0,5 kg a profundidad promedio de 0,30 m)

Toma de Muestras

Las muestras de suelo se tomaron del horizonte superficial A, aproximadamente de los primeros 30 cm, mediante una barrena Edelman de 7 cm de diámetro. La muestra se introdujo en una bolsa de plástico etiquetada y se trasladó al laboratorio para ser analizada. Las muestras fueron secadas al aire y tamizadas a 2 mm antes de su análisis.

Determinación de la materia orgánica (MO)

El principal componente de la MO del suelo es el carbono orgánico, por lo que todos los métodos basados en la oxidación del carbono orgánico del suelo sirven como determinación indirecta de la MO. La MO se encuentra en los suelos formando parte de tres tipos de compuestos: a) Formas muy condensadas de composiciones próximas al carbono elemental (carbón vegetal, grafito, carbón de hulla); b) Residuos de plantas, animales y microorganismos, alterados y resistentes, denominados humus y humatos y c) Residuos orgánicos poco alterados de vegetales, animales y microorganismos [14]. La determinación de la MO resulta fundamental para el conocimiento de la productividad agrícola y forestal de los suelos [15-17].

El valor de la MO del suelo se obtiene a partir del contenido en carbono orgánico multiplicado por el factor 1,724 (coeficiente de Waskman). El método más utilizado es el de Walkley y Black, cuyo fundamento es la determinación del carbono orgánico que se oxida con dicromato potásico en presencia de ácido sulfúrico; el exceso de oxidante se valora con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) y la cantidad de carbono orgánico oxidado se calcula a partir de la cantidad de dicromato reducido [18-19].

La oxidación de la materia orgánica con dicromato en medio ácido, se desarrolla siguiendo la reacción general que se muestra en la ecuación 3:

$$3C + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \Rightarrow$$
$$3CO_2 + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O \qquad (3)$$

donde *C* representa de manera general la materia orgánica.

Preparación del estándar de suelo a utilizar como referencia

La validación consiste en realizar y estudiar un número determinado de pruebas analíticas, de forma que se establezcan las características técnicas para cumplir las especificaciones relativas al funcionamiento del método de análisis de acuerdo a unos criterios [20-21], mientras que el control de calidad asegura que las operaciones realizadas durante el procedimiento analítico, así como la instrumentación y reactivos necesarios, se han preparado y utilizado de una forma correcta, y que la incertidumbre del resultado de análisis se encuentra bajo límites establecidos.

Una de las claves es la disposición de una muestra de referencia que se analiza en cada tanda de análisis (material certificado). Dado que no existe un suelo con un contenido de M.O. certificado, fue necesario preparar un material de referencia que sirviese para la validación y control de calidad del método. Con este fin se utilizó un suelo con una cantidad conocida de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) que le fue agregado, ya que todo el carbono que contiene es susceptible de ser oxidado. El suelo de referencia, libre de MO previo a las adiciones de glucosa, se obtuvo por calcinación en mufla durante 18 horas a 540 ºC de un suelo tomado del centro de la propia parcela en estudio.

Determinaciones geoestadísticas

La geoestadística es una rama de la estadística que permite el estudio de los fenómenos naturales, considerando la dependencia espacial que se presenta entre observaciones [22]. Ella está basada en la teoría de las variables regionalizadas y provee herramientas cuantitativas para su discusión y estimación [23]. Una variable regionalizada no es más que una función dependiente del espacio, que toma un valor para cada punto [24] y está caracterizada por localización, continuidad y anisotropía [25]. La dependencia espacial de una propiedad del suelo

puede ser evaluada a través de la semivarianza [22, 25-30]. La semivarianza es una medida del grado de similitud que existe entre dos observaciones situadas a una determinada distancia, mientras más similares sean las observaciones menor será la semivarianza. La semivarianza no es más que la varianza de las diferencias entre pares de puntos separados por una distancia dada [25, 29]. La función semivarianza se expresa en la ecuación 4:

$$\gamma(h) = 1/2n \Sigma [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (4)$$

donde: h = distancia entre los pares; n = número de pares; $Z(x_i)$ = la localización y valor de la muestra.

El gráfico de la semivarianza contra la distancia se conoce como el semivariograma. Generalmente, la semivarianza aumenta con los incrementos de la distancia hasta alcanzar un valor estable denominado umbral o sill, la distancia en la cual se alcanza el umbral se denomina alcance, amplitud o rango de dependencia espacial, y constituye la distancia hasta donde existe dependencia espacial entre las observaciones. Teóricamente la semivarianza debería ser cero (0) cuando la distancia es cero (0), pero esto frecuentemente no ocurre, este fenómeno se denomina efecto nugget o aleatorio y es causado principalmente por una variación imposible de detectar a la escala de muestreo utilizada.

Resultados y discusión

Determinación de la incertidumbre para el método y el control de calidad

Los resultados de la determinación analítica en 5 repeticiones de muestras de suelo con cantidades crecientes de MO adicionada (glucosa): 0g; 0,5g; 1g; 1,5g; 2g; 2,5g se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados de los % de MO en el suelo preparado como referencia

mL de disolución de glucosa adicinados	*g de suelos libre de MO*	*% de MO en el suelo preparado*	*% de MO determinados en muestra de referencia Réplicas*					*Media (%)*	*Desv. están. (%)*
			1	*2*	*3*	*4*	*5*		
0,0	1,5	0,0000	0,0412	0,0397	0,0394	0,0408	0,0413	0,0405	0,0008
2,0	1,5	0,4585	0,4599	0,4426	0,4602	0,4534	0,4459	0,4524	0,0072
3,0	1,5	0,6878	0,6489	0,6758	0,6504	0,6823	0,6667	0,6648	0,0133
4,0	1,5	1,3755	1,3269	1,3468	1,3502	1,3466	1,3684	1,3478	0,0132
5,0	1,5	3,4388	3,3157	3,4555	3,3944	3,4088	3,4402	3,4029	0,0487
6,0	1,5	10,3163	10,0667	10,0942	10,2056	10,1862	10,0877	10,1281	0,0565

Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), el límite de detección (L.D.) se calcula a partir de las rectas de calibrado mediante la expresión dada por la ecuación 5:

$$L.D.=3S_{y/x}/m \quad (5)$$

donde m es la pendiente de la recta de calibrado y $S_{y/x}$ es la desviación estándar del ajuste. El valor encontrado fue 0,081 %.

La incertidumbre es debida a la variabilidad propia del proceso de medida (errores aleatorios). Se evalúa mediante el análisis de réplicas de un material de referencia estable o de adiciones conocidas sobre una muestra y se rige por la siguiente expresión (ecuación 6) tomada de [31-33]:

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k-1}^{n} q_k - \bar{q}^2} \quad (6)$$

donde q_k son los valores individuales, $\overline{q}$ es la media. La función que correlaciona la incertidumbre (u) en función de la concentración puede verse en la figura 3.

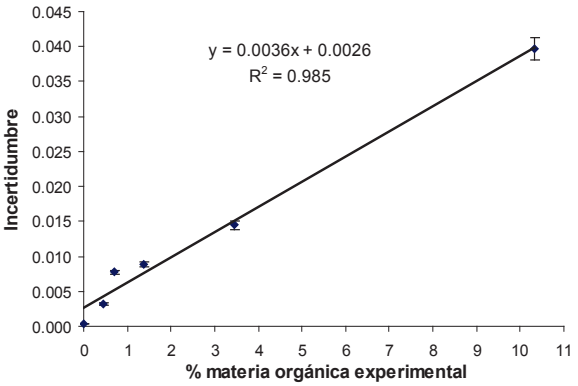

Figura 3 Correlación de la incertidumbre y los valores experimentales del % MO

Para determinar si el método analítico utilizado se encuentra dentro del intervalo de error aceptable se elaboró un diagrama de control, de esta manera se observa gráficamente si las medidas realizadas caen dentro del intervalo de confianza (ecuación 7) para el control del proceso:

$$\overline{X} \pm t\frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (7)$$

Se tomaron las 232 muestras de la parcela en estudio y por el método de cuarteo y homogenización se tomaron 15 submuestras que fueron analizadas en sus contenidos reales de MO por el método de Walkley y Black [19]. En la tabla 3 se muestran los valores resultantes, calculados para 95% de confiabilidad ($t_{\gamma 14}$=1.761)

Tabla 3 Valores de criterios estadísticos de los límites de confianza para la detrminacion de MO en el suelo de la parcela en estudio

Criterio estadístico	*Valor*
Media (%)	2,219
Desviación Estándar (%)	0,025
Límite superior (%)	2,240
Límite inferior (%)	2,204

Estudio geoestadístico

Este estudio ha sido realizado sobre un total de 142 puntos del muestreo final. En primer lugar, se identificaron los valores outliers [34] mediante el diagrama de tronco y hoja (tabla 4). Se observó un solo valor atípico, que se aleja de la distribución normal de los datos. Este valor representa menos del 1 % del total de los datos y por tanto no fue desechado para posteriores análisis estadísticos, al comprobarse que no afecta a los valores medios obtenidos para la distribución.

Tabla 4 Diagrama de tronco y hoja

Frecuencia	*Tronco*	*Hoja*
13,00	220.	0000000000000
36,00	220.	777788888888888888888888888999999999
9,00	221.	111122223
17,00	221.	55555555555555888
27,00	222.	222222222222223333333333333
9,00	222.	6666666666
2,00	223.	44
4,00	223.	8888
27,00	224.	000000000000001111111111111
Ancho de banda		0,01
Cada hoja	1 caso (s)	

Los estadísticos descriptivos obtenidos según el programa SPSS fueron: media 2,2194, mediana 2,2166, moda 2,2044, coeficiente de variación (CV) 1,11%, valor máximo 2,240, valor mínimo 2,201, varianza 0,0060, asimetría 0,4192 y curtosis de la distribución de valores de MO en campo 0,9924, los cuales ofrecen un criterio de la distribución y dispersión de los resultados obtenidos.

A la vista de estos resultados se observa que el valor máximo de contenido de MO en la parcela es de 2,24% y el valor mínimo de 2,20%. De acuerdo a la clasificación de Boulding [35], este suelo clasifica como de contenidos medios (entre 1,6-3,5% para suelos no volcánicos). Los valores de la media, mediana y moda son similares, y los valores de curtosis y asimetría obtenidos, sugieren que muchos de los datos están distribuidos de manera moderadamente homogénea, es decir, siguen una distribución aproximadamente normal. El CV obtenido es muy bueno (1,11%) siendo mejores que los valores propuestos por Mulla and McBratney [12] que clasifican los CV de esta propiedad como moderados a altos, para valores entre 12-21%.

Introduciendo estos valores en la ecuación 2, observamos que el número de muestras necesario para caracterizar la parcela desde el punto de vista analítico y estadístico sería de 11 para un error tolerado menor de un 1% sobre la media. Si se disminuye este tamaño de muestra, el error puede crecer exponencialmente hasta valores no tolerados mayores de 10% y más. Estos valores son considerablemente inferiores a los planteados en el muestreo previo inicial y es debido al valor tan bajo que se ha obtenido para la varianza. Una gráfica de la secuencia obtenida es la que se muestra en la figura 4. Obsérvese también que el error cometido en la estimación de la varianza a partir de 39 muestras respecto de las 248 muestras utilizadas finalmente es tan sólo de un 3,6% y en el caso de la media de un 1,8% de error, lo que indica que son bajos estos criterios, y el muestreo está sobredimensionado y que habríamos llegado a las mismas conclusiones con un número de muestras mucho menor.

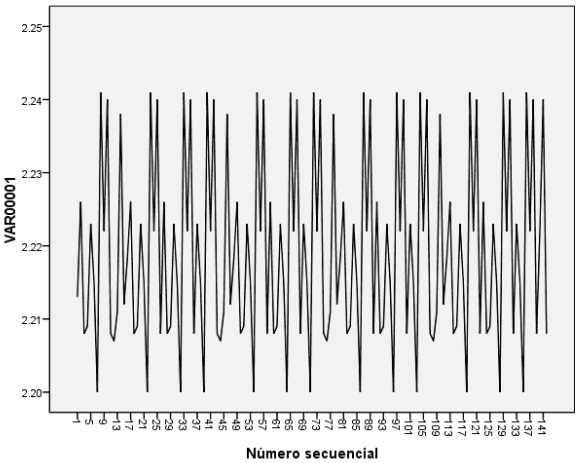

Figura 4 Gráfica secuencial de distribución de valores de MO obtenidos en la parcela en estudio

Desde el punto de vista geoestadístico la cantidad de muestras requerida será mayor, dado que para variables con dependencia espacial, la información proporcionada por cada muestra se ve minimizada.

Aunque en este trabajo se ha desarrollado una metodología para llevar a cabo muestreos con un alto grado de automatización, es interesante siempre optimizar el número de experimentos mínimo necesario para la caracterización de la variabilidad. Para ello, se hace necesario profundizar en la relación entre la variabilidad de las medidas y la distancia entre estas.

En algunos semivariogramas no se observan cambios apreciables en los valores de semivarianza a ninguna distancia, en estos casos se dice que existe un efecto aleatorio puro [27]; por lo general aparece cuando el rango de dependencia espacial es menor que la distancia de muestreo o cuando hay errores de medida [28] (citado por [27]) señalan que, en caso de encontrar un efecto aleatorio puro, se puede aplicar la estadística clásica a todo el conjunto de datos porque los valores son independientes. Adicionalmente, señaló que si los semivariogramas construidos a partir del muestreo anidado son satisfactorios, la posibilidad de usar semivariogramas puede ser extendida a muchas investigaciones donde el

muestreo sistemático corriente resulta impráctico o imposible.

Los datos provenientes del muestreo fueron sometidos a análisis geoestadístico y se elaboraron los semivariogramas independientes de la dirección para todas las variables evaluadas en Múcura y Arenales, excepto CE, debido a que presentó valores muy bajos que reflejaron que no existen problemas con sales en las áreas estudiadas. Posteriormente, los semivariogramas fueron ajustados a modelos teóricos por medio de la metodología de los mínimos cuadrados ponderados [36].

Con la información generada se procedió a la estimación de los valores de la MO del suelo en los sitios muestreados, a través de la metodología del Kriging puntal [31, 36], elaborándose el diagrama de la figura 5.

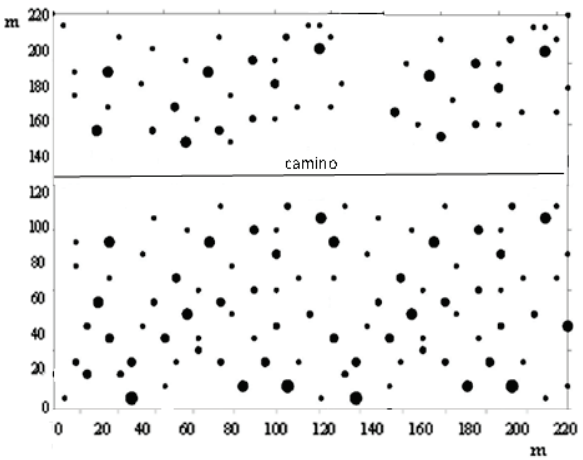

Figura 5 Diagrama de puntos muestreados con estimación de los contenidos de MO encontrados

Resulta claro que la estadística "clásica" no es una herramienta útil para tratar casos de esta naturaleza, los cuales por otra parte, son comunes en geología, ya que no se trabaja con datos abstractos, sino que estos tienen una distribución en el espacio. Es decir, para cada muestra, con coordenadas XY, existe al menos un valor Z. Este último puede corresponder a una concentración de MO en un punto $X_iY_{i,}$. Poder relacionar los valores con sus posiciones en el espacio y más importante aun relacionar dichos valores entre sí es el requisito básico para poder interpolar datos y obtener una información gráfica sobre las tendencias mostradas por las variables (kriging).

Esto se obtiene mediante la herramienta más básica de la geoestadística, el variograma, una función matemática que nos permite estudiar las diferencias entre muestras y la direccionalidad (anisotropía) de los valores.

Si la distancia h (ecuación 4) entre dos muestras es igual a 0, la diferencia entre los valores de éstas será nula (y la varianza = 0). Si ambas muestras están muy cerca, existirá una diferencia, pero ésta, expresada como la varianza, será muy pequeña. Sin embargo, a medida que las muestras estén más alejadas, llegará un momento en el cual deje de haber una "relación" entre las muestras.

El variograma omnidireccional (figura 6) fue ajustado a un modelo teórico esférico por medio de la metodología de los mínimos cuadrados ponderados [36]; en éste se muestra el comportamiento típico de una variable, con una varianza de 0,0024 que va aumentando progresivamente hasta un rango de 22 m, lejos de los 112-250 m citados por Mulla [12].

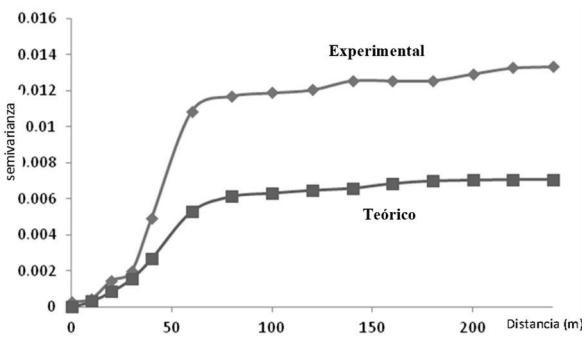

Figura 6 Semivariograma para el procentaje de MO en la parcela en estudio

El valor del nugget (o efecto pepita) es comparable con la incertidumbre del método de determinación de la magnitud (incluiría errores accidentales en el muestreo, transporte y manipulación de la muestra, etc.). Observando ambos valores se

aprecia que para un valor medio de 2,219 % de M.O. en la parcela, el valor de la incertidumbre en la determinación analítica es de $6{,}0x10^{-4}$, casi el doble que el nugget del variograma que es $2{,}7x10^{-4}$, debido principalmente a que en la incertidumbre analítica inciden más fuentes de error que en la geoestadística.

Con un CV del 1,11%, se observa una variación espacial relativamente baja en toda la parcela aunque se aprecien zonas con un elevado contenido próximas a otras de contenido muy inferior (figura 5). Los valores más altos se observan para las dos franjas que separa el camino que atraviesa la parcela.

Resumen y conclusiones

A partir del estudio de la incertidumbre del método de determinación de MO (Walkley y Black), se ha obtenido un límite de detección del 0,081% y una incertidumbre que viene dada por la expresión Y = 0,0036x + 0,0026, donde x es la concentración de MO. Los valores de MO en campo siguen una distribución normal, presentando un coeficiente de variación bajo. La MO tiene relativamente poca correlación espacial en la parcela estudiada; los valores son muy similares en muestras próximas aumentando rápidamente con la distancia, al contrario de lo esperado, dado que esta propiedad presenta rangos de dependencia muy elevados.

El semivariograma que relaciona la semivarianza y las distancias arroja similitudes entre los valores teóricos y experimentales con diferencias mínimas de semivarianzas de 0,006 y presentan pequeñas variaciones en intervalos de 25-30 m de distancias. No se observan correlaciones en las direcciones horizontales o perpendiculares, aunque si se observa que los valores más altos y más bajos de M.O. se distribuyen preferentemente a lo largo de franjas sobre el eje X, por lo que la mayor variabilidad se encuentra desplazándose a lo largo del eje Y.

Desde el punto de vista analítico y estadístico, sería necesario el muestreo de 11 puntos, para permitir un error aleatorio menor del 1%. Desde el punto de vista de la geoestadística y para muestras en las que se espera correlación espacial, la información proporcionada por cada muestra se ve minimizada, por lo que es necesario tomar un mayor número de muestras aunque en todo caso el mínimo no puede ser inferior al que proporcione los pares de puntos mínimos. El rango nos indica que la distancia máxima a la que deberíamos tomar una muestra de otra con una varianza conocida sería de 19 m.

La correlación del contenido de MO con otras propiedades tales como adsorción-desorción y transporte, es interesante a la hora de plantear los muestreos, dado que conociendo esta propiedad y su relación con la propiedad a estudiar, puede reducir de manera considerable el número de muestras a tomar y determinar, lo que adquiere una mayor importancia en aquellas cuya caracterización sea larga y costosa.

Referencias

1. J. Prieto. *Causas Medioambientales que Producen Efecto de Rechazo Sobre el Cultivo de Cebada Maltera* (*Hordeum distichum L.*). Tesis doctoral. Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Hidalgo, México. 2011. pp. 137.

2. D. Nelson, L.Sommers. "Total Carbon, Organic Carbon and Organic Mater". D. Sparks (editor). *Methods of Soil Analysis. Part 3 - Chemical Methods*. 5th ed. Ed. Soil Science Society of America Inc. Madison, USA. 1996. pp. 1001-1062.

3. J. Prieto, H. Rubio, F. Prieto, A. Roman, M. Mendez, O. Acevedo. "Soil Quality in Terms of Pyhsical-Chemical-Metal Properties for Barely (*Hordeum vulgare*) Production in the State of Hidalgo, Mexico." *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* Vol. 10. 2011. pp. 230-237.

4. S. Sauve, M. McBride, W. Hendershot. "Soil Solution Speciation of Lead(II): Effects of Organic Matter and pH." *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 62. 1998. pp. 618-621.

5. U. Yermiyahu, R. Keren, Y. Chen. "Boron Sorption by Soil in the Presence of Composted Organic Matter". *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 59. 1995. pp.405-409.

6. H. Johnsson, L. Bergstrom, P. Jansson, K. Paustiaen. "Simulating Nitrogen Dynamics and Losses in a

Layered Agricultural Soil". *Agric. Ecosystems and the Environ.* Vol. 18. 1987. pp. 333-356.

7. E. Barriuso, U. Baer, R. Calvet. "Dissolved Organic Matter and Adsorption-desorption of Dimefuron, atrazine, and Carbetamide by Soils". *J. Environ. Qual.* Vol. 21. 1992. pp. 359-367.

8. P. Benoit, E. Barriuso, S. Houot, R. Calvet. "Influence of the Nature of Soil Organic Matter on the Sorption-desorption of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol and the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)". *European Journal of Soil Science*. Vol. 47. 1996. pp. 567-578.

9. F. Prieto, S. Cortés, J. Gaytán, A. Ceruelos, P. Vázquez. "Pesticides: Classification, Uses and Toxicity. Measures of Exposure and Genotoxic Risks". *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*. Vol. 1. 2012. pp. 3-23.

10. K. Totsche, J. Danzer, I. Kögel. "Dissolved Organic Matter-enhanced Retention of Polycyclic Aromatic hydrocarbons in Soil Miscible Displacement experiments". *J. Environ. Qual*. Vol. 26. 1997. pp. 1090-1100.

11. B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, J. McCarthy. "Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanism and Models". *Environ. Sci. Technol*. Vol. 28. 1994. pp. 38-46.

12. Mulla, D. McBratney, A. McBratney. "Soil Spatial Variability". A.Warrick. (editor). *Soil Physics Companion.* Ed. CRC Press. Boca Raton, US. 2002. pp. 343-373.

13. A. Warrick, D. Nielsen. "Spatial Variability of Soil Physical Properties in the Field". *Applications of Soil Phyysics*. D. Hillel (editor). Ed. Academic Press. New York, USA. 1980. pp. 319-344.

14. P. Jackson, J. Poly. "(γ-glutamylcysteinyl) Glycine: Its Role in Cadmium Resistance in Plant Cells". *Proc. Natl. Aca. Sci*. Vol. 84. 1987. pp. 6619-6623.

15. M. Davel, A. Ortega. "Estimación del Índice de Sitio para Pino Oregón a partir de Variables Ambientales en la Patagonia Andina Argentina". *Bosque (Valdivia)*. Vol. 24. 2003. pp. 55-69.

16. R. Álvarez, H. Steinbach. "Valor agronómico de la Matéria Orgánica". *Materia Orgánica. Valor Agronómico y Dinámica en Suelos Pampeanos.* 1ª ed. Ed. Facultad de Agronomía - UBA. Buenos Aires, Argentina. 2006. pp. 13-29.

17. L. La Manna, C. Budub, V. Alonso, M. Davel, C. Puentes, J. Irisarr. "Comparación de Métodos Analíticos para la Determinación de Materia Orgánica en Suelos de la Región Andino-Patagónica: Efectos de la Vegetación y el Tipo de Suelo". *Cienc. suelo*. Vol.25. 2007. pp. 179-188.

18. M.A.P.A. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. *Métodos Oficiales de Análisis*. *Parte III.* Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España. 1994. pp. 1-27.

19. Norma Oficial Mexicana. 2000. NOM-021-RECNAT-2000. Especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de suelos. Estudios, Muestreos y Análisis. *Diario Oficial de la Federación*. México DF., México. 2001. pp. 17.

20. Norma ISO/IEC 17025-2005. *General Requirements for the Competance of Testing and Calibration Laboratories* Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). Bogotá DC., Colombia. pp. 1-35.

21. Norma Mexicana, NMX-EC-17025-IMNC-2006. *Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración* (Cancela a la NMXEC-17025-IMNC-2000). Corresponde con su equivalente ISO-17025). México DF, México. pp. 1-45.

22. A. Journel, C. Huijbregts. *Mining Geostatistics*, Ed. Academic Press. London, UK. 1978. pp. 202-515.

23. F. Ovalles. *Metodología para Determinar la Superficie Representada por Muestras Tomadas con Fines de Fertilidad.* Fondo Nacional de Investigaciones Agropecuarias, Instituto de Investigaciones Agrícolas Generales. (SERIE B). Maracay, Venezuela. 1992. pp. 44.

24. L. Rangel. *Introducción a los Métodos de Estimación para Variables Regionalizadas.* Postgrado de Estadística. Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. Maracay, Vanezuela. 1991. pp. 20.

25. B. Trangmar, R. Yost, G. Uehara. "Application of Geostatistics to Spatial Studies of Soil Properties". *Advances in Agronomy.* Vol. 38. 1985. pp. 45-94.

26. L. Gurovich, J. Stern. "Variabilidad Espacial de la Velocidad de Infiltración en el suelo. II Análisis Geoestadístico y estructura Espacial". *Ciencia e Investigación Agraria*. Vol. 10. 1983. pp. 271-278.

27. S. Utset, M. Ruiz, J. Herrera. "Estructura espacial de las Propiedades del suelo. II Semivarianza y Semivariograma". *Cienc. Agr.* Vol. 37. 1989. pp. 119-123.

28. R. Webster, M. Oliver. 1990. *Statistical Methods in Soil and Land Resource Survey.* Ed. Oxford University Press. New York, USA. 1980. pp. 307.

29. F. Ovalles. "Evaluación de la Variabilidad de suelos a Nivel de Parcela para el Establecimiento de Lotes Experimentales en el Estado Cojedes". *Agronomía Tropical.* Vol. 41. 1991. pp. 5-21.

30. F. Ovalles, J. Rey. "Variabilidad Interna de Unidades de Fertilidad en Suelos de la Depresión del Lago de Valencia". *Agronomía Tropical*. 1994. Vol.44. pp. 41-65.

31. S. Ellison, M. Rosslein, A. Williams. *EURACHEM/ CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 2nd ed. Ed. EURACHEM/CITAC, QUAM:2000.P1. London, UK. 2000. pp. 25-27.

32. W. Smith, R. Lazos. *Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición*. Centro Nacional de Metrología - CENAM. Querétaro, México. 2001. Disponible en: http://www.cenam.mx. Consultado: 02-08-2013.

33. SPSS 17.0. Statistical Package for the Social Sciences. "Manual del Usuario de SPSS Statistics Base 17.0". SPSS. Ed. Universidad de Chicago. US patent Nº 7,023,453. April 04, 2006. pp. 1-176.

34. J. Boulding. *Description And Sampling of contaminated Soils. A field Guide*. 2nd ed. Ed. Lewis Publishers. Boca Raton, USA. 1995. pp. 12-14.

35. P. Burrough, J. Keulen. *PC-GEOSTAT. A geostatistical Package for Microcomputer*. Dept. Physical Geography, University of Utrecht. Utrecht, The Netherlands. 1986. pp. 97.

36. A. Mateos, *Spatial Analysis of Soil Properties for Crop Modeling Studies in Venezuela*. Departament of Physycal Geography. Faculty of Geographical Sciences, University of Utrecht. Utrecht, The Netherlands. 1987. pp. 70.